Zur Kenntnis

des

Campherchinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ernst Samuel

aus Stettin.

München 1899.

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen, München.

Zur Kenntnis

des

Campherchinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ernst Samuel

aus Stettin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München 1899.

Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen, München.

Dem Andenken

meiner theuren Eltern

gewidmet.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. Manasse, unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0142

Theoretischer Teil.

Schon seit langer Zeit ist das Interesse der Chemiker dem Studium der Terpene und Campherarten in hohem Masse zugewandt. Durch die grundlegenden Arbeiten von Wallach, Wagner, Tiemann und besonders von v. Baeyer ist es gelungen, die Konstitution einer grossen Anzahl von Terpenen und Terpenabkömmlingen mit Sicherheit zu ermitteln, die Frage nach dem Baue der Campherarten dagegen, vor allem des wichtigsten Repräsentanten dieser Körperklasse, des Laurineencamphers kann trotz der zahlreichen und hervorragenden Arbeiten in den letzten Jahren nicht als endgiltig gelöst betrachtet werden.

Der ersten Formel, welche Viktor Meyer[1]) im Jahre 1870 aufstellte, ist seither eine ganze Reihe[2]) weiterer Formelbilder gefolgt, von denen jedoch keines im stande war, das chemische Gesammtverhalten des

[1]) Ber. 1870/121.

[2]) Hlasivitz, Ber. 1870/544. Kachler, Ann. 164/92; 169, 185, 192. Wreden, Ber. 1872/1106. Ann. 169/193. Kekulé, Ber. 1873/931. Blanshard, Chem. News. 31/111, Bruylant, Ber. 1878/541. Armstrong, Ber. 1878/1698, 1879/1756. Flavitzky. Ballo, Ber. 1879/1597; Ann. 197/338. Schiff, Gaz. chim. ital. 1880/332. Kannonikow, Journ. prakt. chem. 32/511. Bredt, (erste Formel) Ann. 226/261. Marsh, Chem. News 1889/308. Friedel, Compt. rend, 1891, 113/826. Collie, Ber. 1892/1114. Oddo, Gaz. chim. ital. 1892/21, 505, 560. Bouveault, Bull. soc. chim. VII (1892) 528. Cazen. Bull. soc. chim. 31, 44. Etard, Comp. rend. 116/436, 1137. Bouveault, Bull. soc. chim. XI/134. Gillet, Ber. 1894 Ref. 340.

Camphers einigermassen befriedigend zum Ausdruck zu bringen. Die meisten dieser Formeln wurden mit Berücksichtigung nur einzelner Reaktionen aufgestellt, andere fanden ihre Begründung durch den Hinweis auf Abbauprodukte, die der Campher bei höherer Temperatur und unter der Einwirkung kräftig wirkender Agentien lieferte. Da nun aber im Molekül des Camphers offenbar die Labilität gewisser Kohlenstoffbindungen und Atomgruppen eine derartige ist, dass Umlagerungen leicht eintreten, so können auch diese für die Konstitution nicht allein massgebend sein.

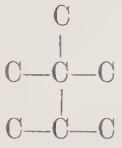
Bredts[1]) Verdienst war es unter Beibringung neuer Gesichtspunkte, die sich auf den systematischen Abbau des Camphers gründeten, eine neue und mit den meisten Umsetzungen desselben im Einklange stehende Formel aufzustellen. Das wichtigste Ergebnis der Bredt'schen Untersuchung war zunächst, dass Camphersäure, Camphansäure und Camphoronsäure, die bekannten Oxydations-Produkte des Camphers in genetischem Zusammenhange stehen.

Von der berechtigten und fast allgemein anerkannten Annahme ausgehend, dass die Konfiguration der C-Atome im Moleküle der genannten Oxydations-Produkte mit derjenigen des Camphers übereinstimmen, musste die Aufklärung einer dieser Verbindungen also auch der Camphoronsäure sich gleichzeitig auf den Bau des Camphers selbst erstrecken.

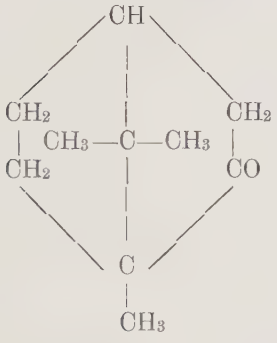
Schon Königs[2]) hatte nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Camphers neben Camphersäure in beträchtlicher Menge Trimethylbernsteinsäure ent-

[1]) Ber. 1893/3047.
[2]) Ber. 26/2337, 3047.

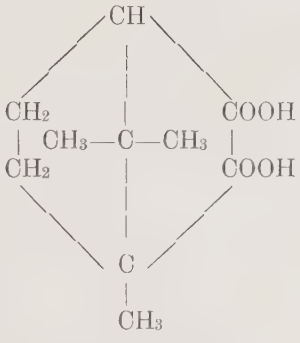
steht: Bredt[1]) zerlegte nun die Camphoronsäure durch trockene Destillation glatt in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure und Kohlensäure, und folgerte daraus, dass der Atomkomplex



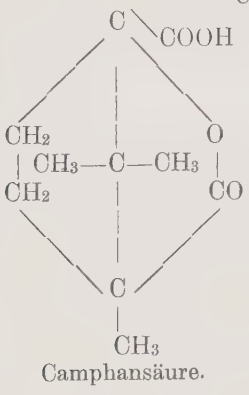
in der Camphoronsäure, somit auch in der Camphansäure, der Camphersäure und im Campher selbst enthalten sein müsse. Diesen Körpern kommen daher nach Bredt die folgenden Strukturformeln zu:



Campher

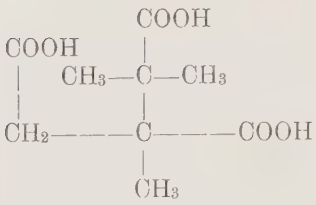


Camphersäure

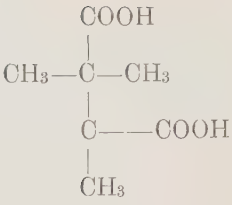


Camphansäure.

[1]) Ann. 292/71.

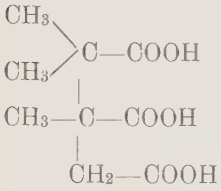


Camphoronsäure

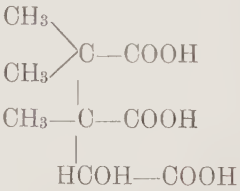


Trimethylbernsteinsäure.

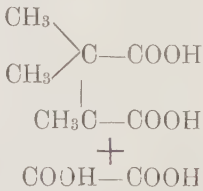
Die Camphoronsäure ist darnach α-α-β-Trimethyltricarballylsäure; die Formel der Trimethylbernsteinsäure wurde durch ihre Synthese bewiesen, welche Bischoff[1]) durch Kondensation von Methylmalonsäureester mit Bromisobuttersäureester ausführte. Einen weiteren Beweis für die Auffassung der Camphoronsäure als Trimethyltricarballylsäure lieferte Bredt,[2]) indem er die aus Camphoronsäure entstehende Oxycamphoronsäure bezw. deren Lacton, die Camphoransäure, in Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure zerlegte:



Camphoronsäure



Camphoransäure



Trimethylbernsteinsäure.

Den Uebergang des Camphers in Cymol erklärt Bredt so, dass die Isopropyl-Gruppe sich aufrichtet unter gleichzeitiger Verschiebung eines H-Atomes und Abspaltung eines Moleküles Wasser. Für den Uebergang der Camphersäure, welche ein Derivat des Pen-

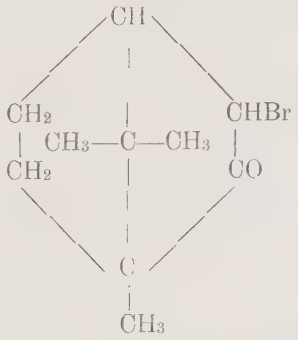
[1]) Ber. 24/1046.
[2]) Ann. 299/131—160.

tamethylens darstellt, in Hexa- und Tetrahydrometaxylol nimmt er die Verwendung eines Methyls zur Bildung des Sechsringes an. Da die beiden mit Methyl-Gruppen belasteten C-Atome, wie aus der Bildung der Trimethylbernsteinsäure hervorgeht, benachbart sind, so erklärt sich die Sprengung zwischen diesen beiden Atomen aus der Anhäufung von Kohlenstoff.

Der Atomkomplex $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}$ ist bewiesen worden durch

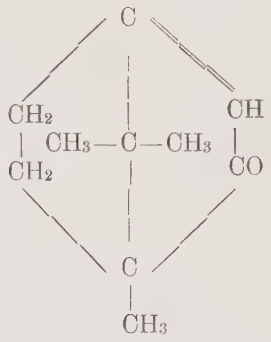
den Oxymethylencampher von Claisen,[1]) ferner durch die Darstellung des Isonitrosocamphers von Claisen und Manasse[2]) und durch die Ueberführung desselben im Campherchinon.[3])

Den wunden Punkt in der Bredt'schen Formel, auf den besonders Ossian Aschan[4]) hinweist, bildet die Unmöglichkeit aus dem Bromcampher:



[1]) Ann, 281/314. Ber. 26/241.
[2]) Ann. 274/71.
[3]) Ann. 274/73.
[4]) Acta societatis scientiarum Fennicae. Tom XXI Nr. 5.

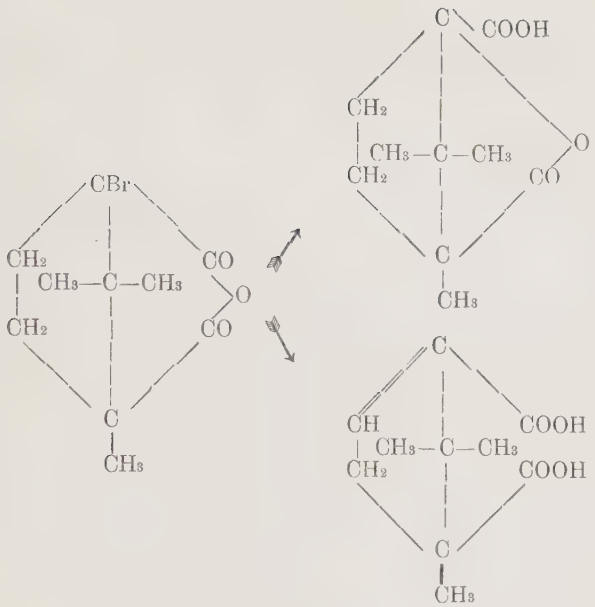
durch Bromwasserstoff-Abspaltung einen ungesättigten Campher:



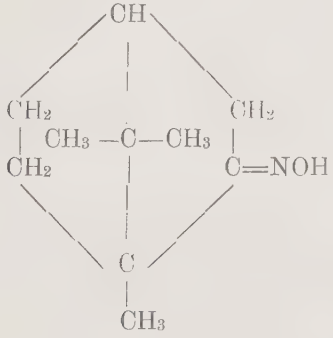
herzustellen. Thatsächlich hat aber Angeli[1]) aus dem Amidocampher von Claisen und Manasse[2]) durch Behandlung mit salpetriger Säure und Spaltung der gebildeten Diazo-Verbindung neben Stickstoff diesen Körper erhalten. Den weiteren Einwand Aschans, dass auch Bromcamphersäureanhydrid keinen Brom-Wasserstoff abspaltet, bestreitet Bredt mit Hinweis auf die Arbeiten Reyhers,[3]) aus denen neben der Bildung von Camphansäure auch die Bildung der ungesättigten von Fittig und Woringer[4]) beschriebenen Isocamphansäure durch Bromwasserstoff-Abspaltung hervorgeht:

---

[1]) Rend. d. R. Acad. dei Lincei 1899/453.
[2]) Ann. 274/91.
[3]) Dissertation, Leipzig 1891.
[4]) Ann. 227/1.

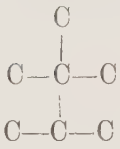


Im Jahre 1895 griff Tiemann[1]) die Bredt sche Formel an auf Grund seiner Arbeiten über zwei isomere Campholennitrile bezw. Säuren, die er aus Campheroxim

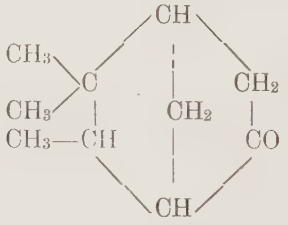


erhalten hatte.

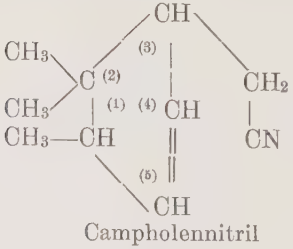
[1]) Ber. 1895/1087.

Die Configuration  erkannte auch er an,

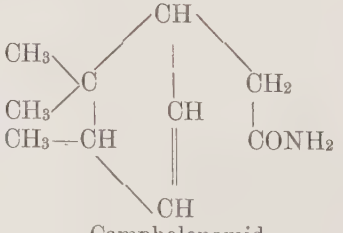
um aber vom Campheroxim durch Wasserabspaltung zum Campholennitril zu gelangen, musste seiner Ansicht nach mit dem der CO bezw. C=NOH-Gruppe benachbarten C-Atom ein disponibles H-Atom verbunden sein. Das eine dieser beiden kommt als quaternäres C-Atom nicht in Frage, würde aber ein H der Methylen-Gruppe austreten, so müssten Körper entstehen, die beim weiteren Abbau Camphersäure und andere bekannte Abbau-Produkte liefern. Die Oxydation der Campholensäuren ergab aber andere Körper, zu deren Erklärung er die neue Formel für Campher:



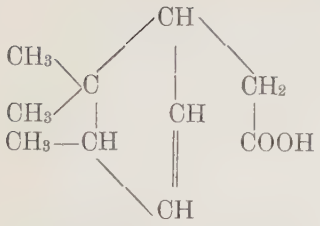
aufstellte. Die Entstehung der β-Campholen-Derivate erläutern die folgenden Formelbilder; die α-Reihe hat die Doppelbindung zwischen den C-Atomen 5—1:



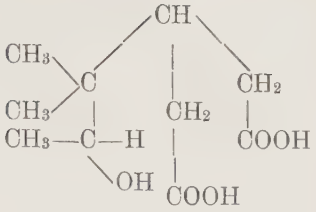
Campholennitril



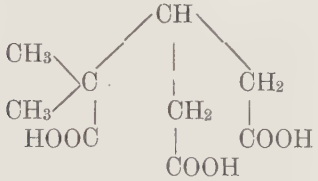
Campholenamid



Campholensäure

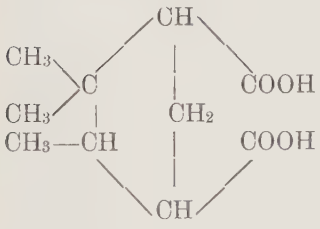


Isooxycamphersäure

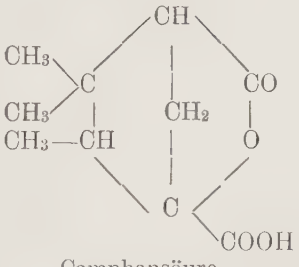


Isooxycamphoronsäure.

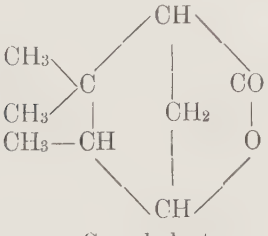
Der Abbau des Camphers selbst geschieht nach der T i e m a n n'schen Formel folgendermassen:



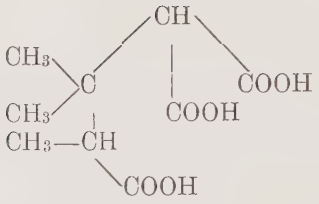
Camphersäure



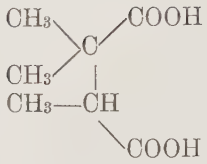
Camphansäure



Campholacton

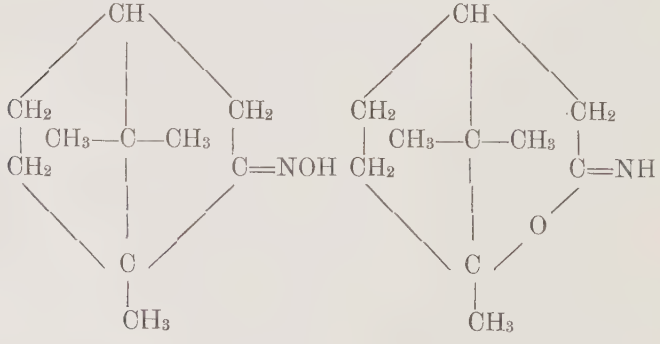


Camphoronsäure



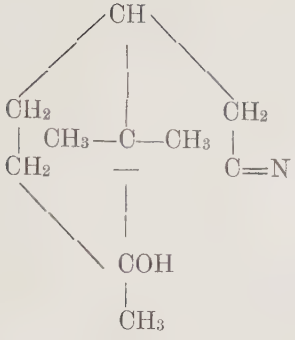
Trimethylbernsteinsäure.

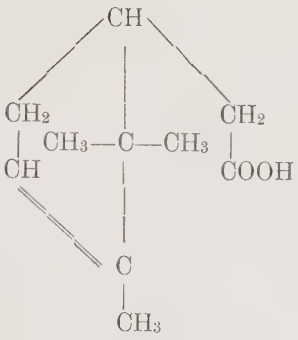
Die Konstitution der Champholensäuren[1]) wurde durch weitere Versuche[2]) bestätigt, und es ergab sich somit, dass die Sprengung des einen Campher-Ringes nicht zwischen $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}$, wie bei der Bildung der Campher-säure, sondern auf der anderen Seite des Carbonyls erfolgt. Bredt[3]) erklärte die Entstehung des Champholensäurenitrils, ähnlich der Bildung des Campher-säureimids[4]) aus Isonitrosocampher, als eine Art Beckmann'scher Umlagerung:



Campheroxim

[1]) Ber. 28/2179.
[2]) Chem. Zeit. 21.
[3]) Ber. 26. III/3047.
[4]) Ber. 26. I/241.



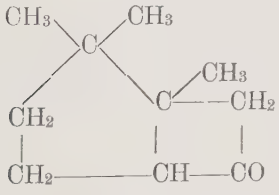


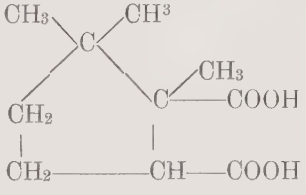
Campholensäure.

Die Existenz der Tiemann'schen α- und β-Reihe beruht nach Bredt nicht auf Struktur- sondern Stereoisomerie. Die Bredt'sche Formel der Camphoronsäure erkennt Tiemann auf Grund eigener Versuche an unter der Bedingung, dass dieselbe, entgegen seiner Auffassung, ein normales Abbau-Produkt des Camphers sei.

Einen weiteren Einwand Tiemann's, dass die aus Camphansäure entstehende Lauronolsäure nach Bredt zu Camphoronsäure oxydierbar sein müsse, lehnt der letztere ab mit dem Hinweis auf den ähnlichen Fall, dass auch durch Oxydation von Camphen[1]) keine Camphersäure erhalten worden ist.

Eine eingehendere Diskussion über diesen Punkt würde zu weit führen, ebenso sollen die Arbeiten von Bouveault[2]) aus jüngster Zeit, nach denen er eine neue Formel für Campher und Camphersäure:



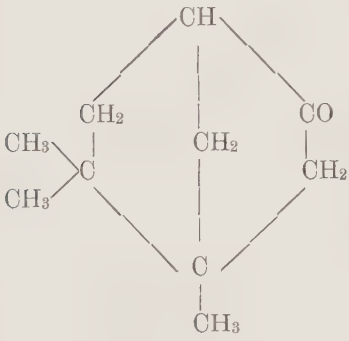


[1]) Wagner.

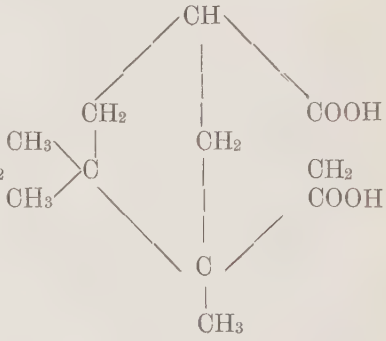
[2]) Chem. Zeit. 761/62.

aufstellt, der Vollständigkeit halber nur erwähnt werden.

Die jüngsten Formeln für Campher und Campersäure, welche von H. W. Perkin[1]) im Jahre 1898 aufgestellt wurden, stützen sich auf die Abbau-Producte der Sulfocamphylsäure, die zuerst von Königs[2]) durch Erwärmen von Camphersäure mit konz. Schwefelsäure säure erhalten wurde:



Campher



Camphersäure.

Wir haben im vorhergehenden einen kurzen Bericht über den augenblicklichen Stand der Campher-Frage gegeben und gesehen, dass die Bredt'sche Formel zwar viele Reaktionen mit Sicherheit, einige aber auch weniger exakt erklärt. Es schien deshalb wünschenswert unter Heranziehung neuen experimentellen Materials weitere Beiträge zur Lösung dieser Frage zu liefern.

[1]) I. chem. Soc. 73/796, 852.
[2]) Ber. 26/811, 2044.

Das Campherchinon von Claisen und Manasse[1]) schien für diesen Zweck besonders geeignet, weil es als o-Diketon ein reaktionsfähiger Körper ist und weil in ihm die Konfiguration und die Bindung der C-Atome des Camphers noch unverändert enthalten sind.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Manasse habe ich mich mit der Untersuchung der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und von Brom auf Campherchinon beschäftigt.

Da die Bromierungs-Produkte, deren eines von Manasse[2]) bereits erwähnt worden ist, sich als nicht leicht abzubauende Verbindungen erwiesen, so schien es zweckmässiger die Reaktion zwischen Campherchinon und konz. Schwefelsäure, welche nach Manasse's Beobachtung eine schön krystallisierende Ketonsäure[3]) von der Formel $C_{10} H_{16} O_3$ liefert, näher zu studieren.

Diese Verbindung, welche in annähernd quantitativer Ausbeute durch Lösen von Campherchinon in konz. Schwefelsäure in der Kälte entsteht, soll später eingehender besprochen werden.

Bei der Darstellung der Ketonsäure wurde die Beobachtung gemacht, dass regelmässig ein gegen Kaliumpermanganat unbeständiges Nebenprodukt entstand, von dem einigemale geringe Mengen isoliert werden konnten. Durch Anwendung von 5—6prozentiger rauchender an Stelle der reinen konz. Schwefel-

[1]) Loc. cit.
[2]) Ber. XXX/670.
[3]) Ber. 30/670.

säure gelang es, diese Verbindung als Hauptprodukt zu gewinnen. Die Analyse desselben ergab, dass sie ein dem Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$ isomerer Körper sei, also durch Umlagerung aus diesem entstanden sein musste.

Es war von vornherein anzunehmen, dass diese eine tiefgehende nicht sein konnte: war doch z. B. die Bildung des Champhersäureimids aus Isonitrosocampher[1]) mittelst konz. Schwefelsäure trotz hoher Reaktions-Temperatur unter Erhaltung des Campher-säure-Gerüstes erfolgt.

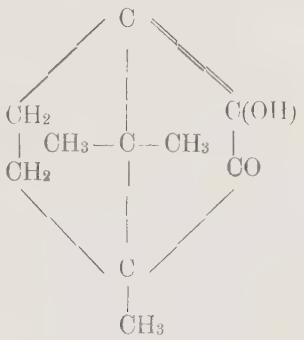
Die neue Verbindung, die im folgenden als Campherisochinon oder kurz als Isochinon bezeichnet werden soll, entfärbt Permanganat momentan, rötet Lackmuspapier stark, ist löslich in kaustischen Alkalien, in Soda und, allerdings weniger leicht auch in Bicarbonat, und wird durch Säuren daraus unverändert wieder ausgefällt. Bei der Titration wurde die Anwesenheit einer sauren Hydroxyl-Gruppe festgestellt, die Lösung des Ammoniaksalzes liefert Fällungen mit Zinksulfat, Bleiacetat, Barytwasser und Kupfersulfat.

Nach diesen Kennzeichen schien eine ungesättigte Säure vorzuliegen, eine Annahme, die sich indessen bald als irrig erwies.

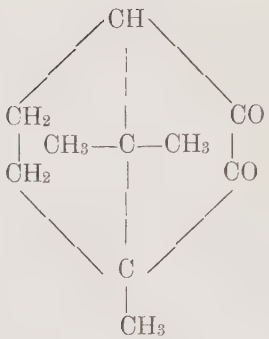
Es war kaum möglich den Uebergang des Campherchinons in eine ungesättigte Säure von derselben empirischen Zusammensetzung unter Zugrundelegung der Bredt'schen Formel zu erklären. Der Umstand, dass die Verbindung in Soda sich ohne Kohlensäure-Entwicklung löste, gab Veranlassung, ihr Verhalten gegen andere Reagentien zu prüfen und neue Derivate

[1]) Ber. 26 I/241.

herzustellen, aus denen bald hervorging, dass dieselbe einen ungesättigten Keton-Alkohol und nicht eine Carbonsäure darstellt. Die Carbonyl-Gruppe wurde charakterisiert durch Darstellung eines Phenylhydrazons und eines Oxims, die Hydroxyl-Gruppe durch ein prachtvoll krystallisierendes Benzoyl-Derivat und durch ein Phenylurethan. In Benzol gelöst gibt das Isochinon mit einer Lösung von Eisenchlorid in wasserfreiem Aether eine tiefdunkelrote Färbung. Das Vorhandensein einer doppelten Bindung bewies die ausserordentliche Unbeständigkeit gegen Permanganat, die Entfärbung von einem Moleküle Brom in Chloroform und die Addition eines Moleküls Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung. Aus diesen Reaktionen ergibt sich unter Zugrundelegung der Bredt'schen Formel für die Verbindung die Konstitution:



Sie unterscheidet sich demnach vom Campherchinon:



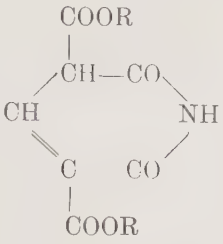
nur dadurch, dass das an dem tertiären Kohlenstoff des Campherchinons befindliche labile Wasserstoff-Atom unter dem Einfluss rauchender Schwefelsäure an das benachbarte Carbonyl unter gleichzeitiger Bildung einer doppelten Bindung gewandert ist.

Es liegt also hier ein Fall von Isomerie vor, ähnlich denen, welche Guthzeit, Knorr, Claisen und Wislicenus besonders in den letzten Jahren diskutiert haben.

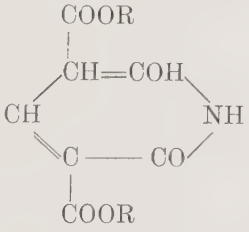
Die Möglichkeit, zwei oder mehrere Strukturformeln für denselben Körper aufzustellen, hatte Lahr[1]) als „Tautomerie“ bezeichnet; die Ursache für dieselbe liegt nach Kekule[2]) in der intramolekularen Lagerung: abwechselnde Schwingungszustände der Atome bewirken einen alternierenden Wechsel der doppelten Bindung. v. Baeyer[3]) konstatierte bei seinen Arbeiten über die Indigo-Gruppe, dass derselbe Körper unter gewissen Bedingungen in einer stabilen und einer labilen Form existenzfähig sei; er bezeichnet die letztere als Pseudo-Form.

[1]) Ber. 18/648.
[2]) Ann. 162/86.
[3]) Ber. 16/2188.

Guthzeit[1]) gibt an, dass der Dioxypyridindicarbonsäureester:



sich leicht in die zugehörige Enol-Form:



umwandeln lässt.

Besonders eingehend beschäftigte sich Claisen[2]) gelegentlich seiner Arbeiten über die Benzoyl-Derivate der 1,3 Diketone mit der Tautomerie-Frage. Ihm gelang es, nicht nur die Keto-Form in die Enol-Form umzuwandeln, sondern auch den umgekehrten Prozess zu bewirken. Die scharfe Charakterisierung beider Körper machte es ihm möglich, den Einwand Nef's, dass eine physikalische Isomerie vorliege, zurückzuweisen.

Auch der Formylphenylessigester von W. Wislicenus[3]) konnte in zwei völlig verschiedenen Formen erhalten werden, die sich in einander überführen liessen.

[1]) Ann. 285/35.
[2]) Ann. 291/46; 277/162.
[3]) Ann. 291/147, Ber. 30/639.

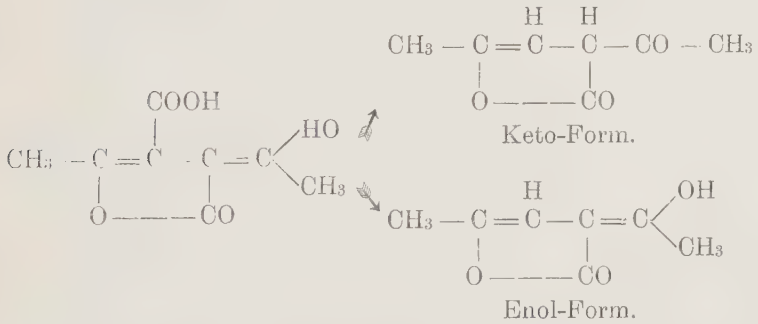
Mit diesen Forschern ist auch Knorr[1]) in seinen Untersuchungen über Dibenzoyl- und Diacetbernsteinsäureester darüber einig, dass in den genannten Beispielen von einer Tautomerie im Sinne Lahrs nicht die Rede sein kann. Nach ihrer Ansicht kann die Keto- und die Enol-Form völlig selbständig bestehen: für jede Form besteht eben eine Stabilitätsgrenze, welche abhängig ist von der Temperatur und von der Art des Lösungsmittels, in oder aus welchen die Darstellung erfolgt. Einen wesentlichen Einfluss üben ferner die den $-CO-\underset{|}{\overset{|}{C}}H$ bzw. $-C(OH)=\underset{|}{\overset{|}{C}}$ unmittelbar benachbarten Gruppen aus. So wird nach Claisen[2]) die Enolform umsomehr begünstigt, je negativer und je zahlreicher die mit dem $-C(OH)=$ verbundenen Atomkomplexe sind. Dies erklärt auch, warum es nicht gelang, das Campherisochinon zu ketisieren: es befindet sich eben neben der sauren Gruppe $-C(OH)=$ auch noch die Carbonyl-Gruppe $-CO-$, welche gemeinsam der Verbindung einen stark sauren Charakter verleihen. Mehrstündiges Kochen mit Alkali veränderte das Isochinon nicht, ebensowenig vermochten verschiedene Lösungsmittel in dieser Richtung einen Einfluss auszuüben. Durch Kochen mit Natriumamylat-Lösung[3]) wird der Körper in eine schmierige, saure Masse verwandelt, aus der Camphersäure, das Spaltungsprodukt aus Campherchinon mit Alkalien, nicht erhalten wurde. Dass auch das Erhitzen des reinen Isochinons für sich nicht zum Ziele führte,

[1]) Ann. 293/70, 88; Ber. 30/2387.
[2]) Ber. 25/1763.
[3]) Willstätter, Ber. 29/936.

liegt daran, dass dasselbe bei seiner ausserordentlichen Oxydationsfähigkeit höhere Temperaturen überhaupt nicht verträgt.

Ein Einwand gegen die angegebene Formel lässt sich daraus aber keineswegs herleiten, denn es finden sich in den Arbeiten der oben genannten Forscher mehrfach Beispiele dafür, dass wohl die Keto- in die Enol-Form verwandelt werden konnte, dass aber Versuche in entgegengesetzter Richtung fehlschlugen.

Als Beispiele mögen hier der Dioxypyridindicarbonsäureester von Guthzeit, das Benzoyldiacethylmethan, ferner die Isocarbopyrotritarsäure und deren Ester angeführt werden. Eine bemerkenswerte Aehnlichkeit zeigt das Isochinon in seinen Eigenschaften mit dem 2 Acetylangelicalacton, welches Knorr[1]) durch Destillation von Isocarbopyrotritarsäure erhielt:



Beiden ist die Unbeständigkeit gegen den Sauerstoff der Luft gemeinsam, eine Eigenschaft, die längeres Arbeiten mit diesen Körpern sehr erschwert. Sie zerfliessen an der Luft allmählich zu einem dunkelbraunen Harz, das unangenehm brenzlich und gleich-

[1]) Ann. 303/133.

zeitig nach Essigsäure riecht. Grosse Aehnlichkeit zeigen die beiden Verbindungen auch in ihrem Verhalten gegen ammoniakalische Silber-Lösung und gegen Phenylisocyanat.

Das Isochinon reduziert Silber-Lösung schon in der Kälte fast momentan unter Spiegelbildung, aus ammoniakalischer Kupfer-Lösung scheidet es beim Erwärmen Kupferoxydul aus; charakteristisch ist ferner die Unlöslichkeit des Natriumsalzes in konc. Natronlauge.

In den angeführten Analogie-Fällen handelte es sich immer um die Gruppe —CO—CH—CO— bzw. —CO—C=C(OH)—, während beim Campherchinon und seinem Isomeren die Gruppen CH—CO—CO— bzw. C=C(OH)—CO— vorliegen.

Die letztere findet sich in dem Diketopentamethylen von Dieckmann[1]), indessen ist es nicht gelungen, das wahre O—Diketon CH—CO—CO— aus seiner Hydroxyl-Form zu erhalten; dasselbe scheint nur in Form einiger Derivate, so als Dioxim, Osazon und als Azin zu existieren.

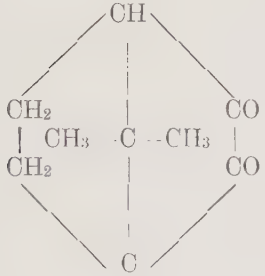
Das Campherisochinon ist demnach das erste Beispiel der Umlagerung einer an sich beständigen o-Diketo-Form in eine ebenfalls beständige Enol-Form.

---

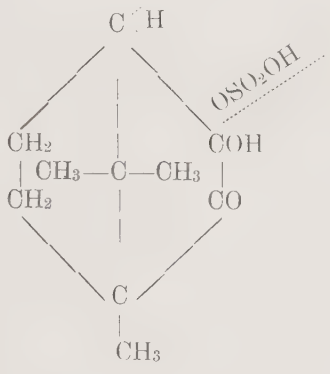
[1]) Ber. 27/966; Ber. 30 II/1470.

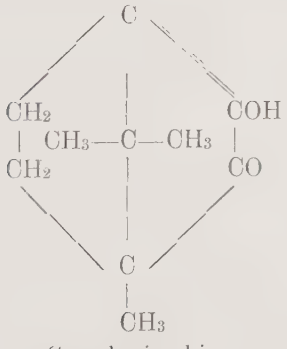
Die Isomerisierung des Campherchinons lässt sich indessen neben der Annahme einer direkten Wanderung des H-Atomes vielleicht auch auf andere Weise erklären.

Man könnte annehmen, dass sich Schwefelsäure an die eine Carbonyl-Gruppe anlagert und mit dem labilen H-Atom des benachbarten Kohlenstoffs unter Bildung einer doppelten Bindung wieder austritt:



Campherchinon.





Campherisochinon.

Bei den vergeblichen Versuchen, von dem Isochinon zu der gleichzeitig entstehenden Keton-

säure, deren Molekular-Gewicht um ein Molekül-Wasser höher ist, zu gelangen, wurde eine eigentümliche Spaltung beobachtet, die für die Konstitution des Isochinons und für die Diskussion der Campher-Formel Interesse bietet.

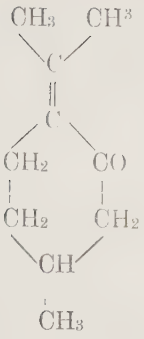
Kocht man Isochinon mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure einige Stunden, so verschwindet dasselbe allmählich und die Lösung ist gegen Permanganat beständig geworden. Die schwefelsaure Lösung lässt neben einem pfeffermünzartigen Geruch, der von ganz geringen Mengen eines gleichzeitig entstandenen unlöslichen Oeles herrührt und durch Schütteln mit Tierkohle leicht entfernt werden kann, deutlich den charakteristischen Geruch des Acetons erkennen. Schickt man durch die schwefelsaure Lösung einen kräftigen Wasserdampfstrom, so geht in kurzer Zeit das Aceton bis auf geringe Mengen über. Die Verarbeitung der schwefelsauren Lösung ergab eine sehr krystallisationsfähige Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_7 H_{12} O_3$.

Die Ausbeute an Aceton sowohl, wie an Säure waren annähernd quantitativ, sodass der Schluss berechtigt ist, dass das Isochinon durch verdünnte Schwefelsäure hydrolytisch glatt in die Säure $C_7 H_{12} O_3$ und Aceton zerfällt:

$$C_{10} H_{14} O_2 + 2 H_2 O = C_7 H_{12} O_3 + C_3 H_6 O.$$

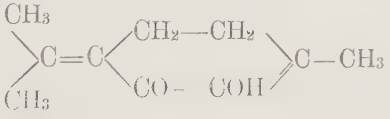
In der Litteratur der Terpene findet sich ein ähnlicher Fall der Abspaltung von Aceton. Semmler[1]) erhielt aus Pulegon:

[1]) Ber. 25/3515.



bei vorsichtiger Oxydation Aceton und β-Methyladipinsäure, Walach[1]) spaltete das Pulegon durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure oder durch Ueberhitzen mit Wasser in Autoklaven in Aceton und Methylketohexamethylen. Dieselbe Reaktion führte Zelinsky[2]) unter Erhöhung der Ausbeuten aus, indem er das Oxim des Pulegons kurze Zeit mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure kochte.

Man könnte unter Berücksichtigung dieses Analogie-Falles vermuten, dass in dem Isochinon bereits die Isopropyl-Gruppe aufgerichtet ist. Es würde sich dann für das Isochinon ein Körper vom Typus des Terpadiens Δ 1,4 (8) (Terpinolen) ergeben:



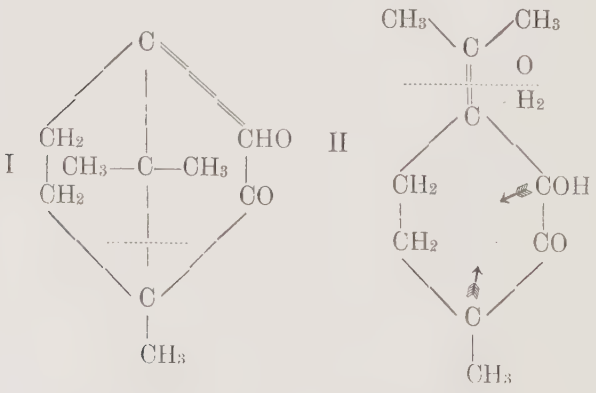
Es liegt jedoch nach den angegebenen Gründen und Reaktionen, von denen die Anlagerung eines Moleküls Bromwasserstoff und die Entfärbung nur eines Moleküls Brom besonders bemerkenswert sind

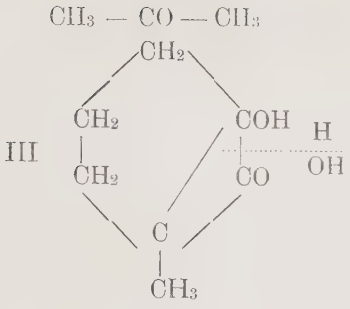
[1]) Ann. 289/338.
[2]) Ber. 30. II/1532.

kein Grund vor, zwei doppelte Bindungen anzunehmen.

Darnach war es wahrscheinlich, dass der Abspaltung des Acetons aus dem Isochinon die Sprengung des Campher-Ringes zwischen den beiden die Methyle tragenden C-Atomen unter Aufrichtung der Isopropyl-Gruppe und Bildung einer doppelten Bindung vorausgegangen war.

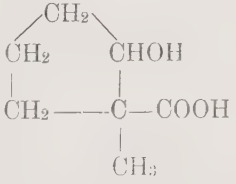
Gleichzeitig mit der Aufrichtung der Isopropyl-Gruppe wird eine Valenz des ein Methyl tragenden C-Atomes frei, während die eine Valenz der doppelt gebundenen = C(OH) Gruppe sich von dem benachbarten C-Atom loslöst; die beiden freien Valenzen sättigen sich unter Bildung eines Fünf-Ringes. Der Verlauf der Reaktion lässt sich daher auf folgende Weise erläutern:





Der mit III bezeichnete Körper würde darnach intermediär entstehen, es lässt sich aber insbesondere nach den Untersuchungen von v. Baeyer[1]) über Caron und Oxycaron, kaum annehmen, dass er existenzfähig ist, denn die in jedem Trimethylen-Ring ohnehin starke Spannung wird durch die sauren Gruppen COH / CO noch bedeutend erhöht.

Unter Wasser-Anlagerung findet eine Spaltung im Sinne der punktierten Linie statt und das Endprodukt würde alsdann die Säure $C_7H_{12}O_3$ von folgender Konstitution sein:

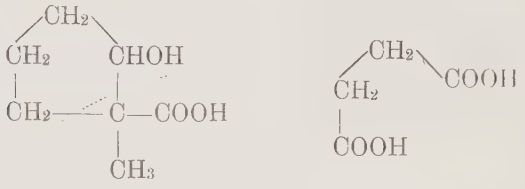


Wenn die Untersuchung dieses Körpers auch noch nicht abgeschlossen ist, so lassen doch die bisherigen Beobachtungen kaum eine andere Deutung zu. Da die Säure gegen Permanganat in der Kälte beständig

[1]) Ber. 29/6; 30/3208.

ist, muss sie entweder eine aliphatische Keton- oder aber eine cyclische Oxysäure sein. Ersteres ist, abgesehen von der Schwierigkeit einer Erklärung, sehr unwahrscheinlich, da die Verbindung weder ein Phenylhydrazon noch ein Semicarbazon bildet.

Oxydationsversuche mit Salpetersäure und mit Kaliumpermanganat ergaben bisher im wesentlichen statt der erwarteten Glutarsäure nur Bernsteinsäure, deren Bildung durch Abspaltung des Methyl und Carboxyl tragenden quaternären C-Atomes durch folgendes Formelbild veranschaulicht wird:



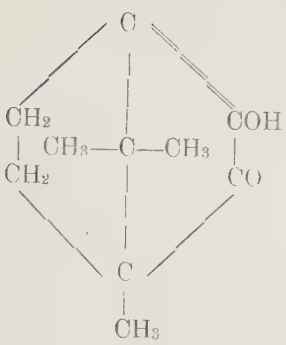
Es ist bemerkenswert, dass auch Dieckmann[1]) aus dem Diketopentamethylen durch Oxydation unter den gleichen Bedingungen nicht Glutarsäure, sondern Bernsteinsäure erhielt.

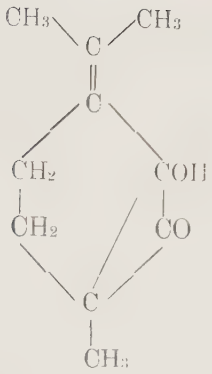
Erscheint auch die beschriebene Spaltung des Isochinons auf Grund der Bredt'schen Formel nach obigem vollkommen plausibel, so ist es doch interessant, dieselbe an der Tiemann'schen und Perkin'schen Formel zu demonstrieren.

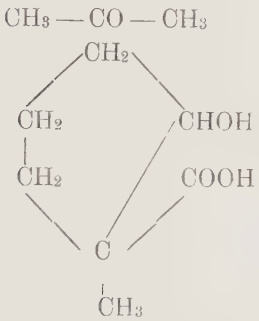
Verlegt man des besseren Vergleichs wegen die die Methyle tragenden C-Atome in die Mitte, so ergeben sich folgende Formel-Bilder:

---

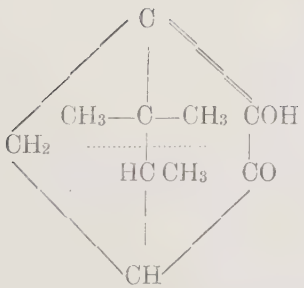
[1]) Loc. cit.

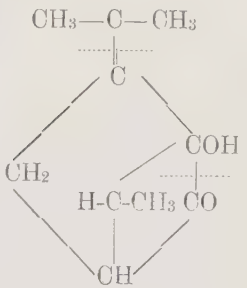




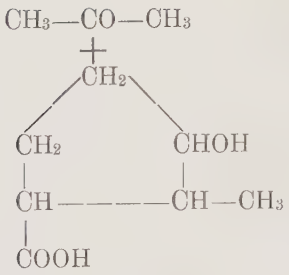


nach Bredt

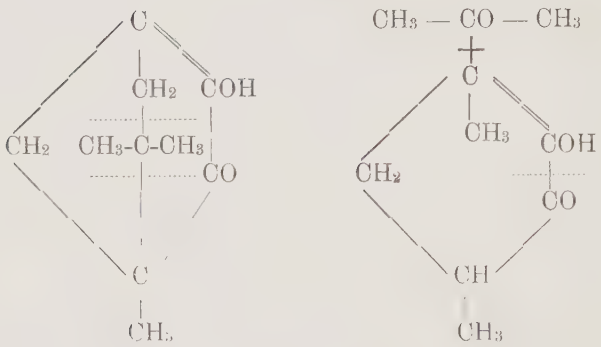


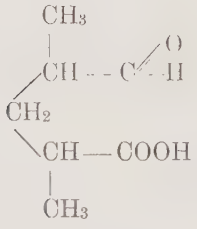


nach Tiemann



nach Tiemann





nach Perkin

Nach Bredt würde eine 1-Methyl-2-oxy-cyclopentancarbonsäure, nach Tiemann 2-Methyl-3-oxy-cyclopentancarbonsäure entstehen, welche als γ-Oxysäure leicht ein Lacton bilden müsste, ein Verhalten, das bei der Säure $C_7H_{12}O_3$ bisher nicht beobachtet worden ist. Die Perkin'sche Formel, die an und

für sich die Abspaltung von Aceton nur gezwungen erklärt, würde ein Dimethyl-oxy-cyclopenten bezw. ein Dimethyl-diketo-pentamethylen oder nach weiterer höchst unwahrscheinlicher Sprengung den Halb-Aldehyd der Dimethylglutarsäure liefern.

Wie aus den Formelbildern ersichtlich, kann man bei der Spaltung des Isochinons $C_{10} H_{14} O_2$ in Aceton und die Ringsäure $C_7 H_{12} O_3$ zur Erklärung ein Zwischenprodukt annehmen, das unter Zugrundelegung der Bredt'schen Formel einen Trimethylen-, nach Tiemann einen Tetra- und nach Perkin einen Pentamethylen-Ring enthalten würde. Auch unter diesem Gesichtspunkte würde die leichte Bildung der cyclischen Oxysäure am ungezwungensten durch die Bredt'sche Formel erklärt werden können,

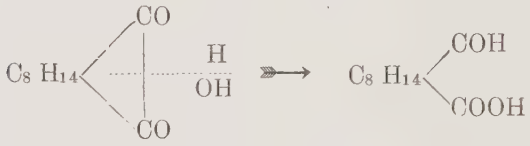
Ketonsäure.

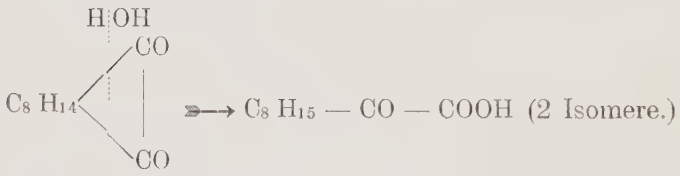
Die anfangs bereits erwähnte Ketonsäure[1]) $C_{10} H_{16} O_3$ erhält man, wie bereits erwähnt, in annähernd quantitativer Ausbeute durch Auflösen von Campherchinon in reiner konz. Schwefelsäure. Sie ist eine wahre, einbasische Carbonsäure, die als Keton mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid unter Bildung schön krystallisierender Derivate reagiert und durch Natriumamalgam leicht zu der entsprechenden Oxysäure reduziert wird. Sie entsteht auch als Neben-

[1]) Körper $C_{10} H_{16} O_3$: v. Baeyer Ber. 29/23, 326, 2785 Tiemann Ber. 30/252, 415; Tiemann Ber. 28/1344; Ber. 29/3015. Montgolfier Ann. chim. 14/15. Wallach Ann. 263/152; 284/333. Perkin Proceed. Chem. Soc. 97/98 Nr. 193/111. Wallach Ann. 272/99, 113; Ber. 30/423. Wallach Ann. 275/153. Béhal Compt. rend, 121/256 Ber. 28/2178. Wallach Kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897/313. Perkin J. Chem Soc. 73/1—44.

produkt bei der Darstellung des Isochinons in einer Menge, die annähernd derjenigen des nicht umgelagerten Campherchinons entspricht.

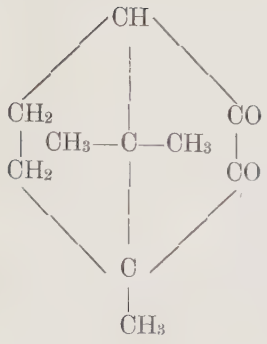
Die leichte und glatte Bildung einer Säure $C_{10}H_{16}O_3$ durch Anlagerung von einem Moleküle Wasser an Campherchinon liess zunächst eine einfache Sprengung des Campher-Ringes zwischen den beiden Carbonylen oder neben einem derselben annehmen:



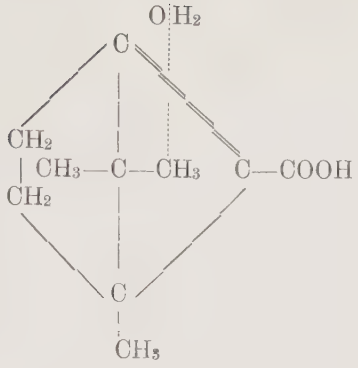


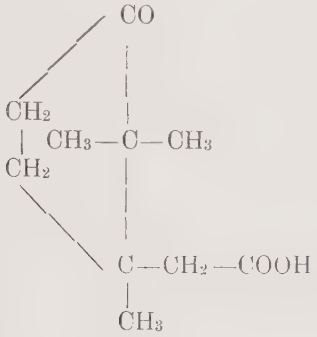
Beide Annahmen sind ausgeschlossen, da der Körper weder zu Camphersäure oxydierbar ist, noch beim Kochen mit Schwefelsäure oder Bleisuperoxyd, Ameisensäure bezw. Kohlensäure abspaltet.

Vielleicht könnte man die Entstehung der Ketonsäure ähnlich der Bildung der Benzilsäure aus dem Benzil auffassen. Es würde sich darnach der Verlauf der Reaktion folgendermassen veranschaulichen lassen:



Champherchinon.





Ketonsäure.

Versuche, über die bereits erwähnte Oxysäure mit Hilfe ihres Brom-Derivates oder durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure zu der entsprechenden einfachen, cyklischen Carbonsäure zu gelangen, ergaben nach den bisherigen Beobachtungen kein positives Resultat. Immerhin steht die Beständigkeit des Körpers und das Auftreten lactonartiger Verbindungen bei den erwähnten Versuchen im Einklange mit dem hier gegebenen Formelbilde.

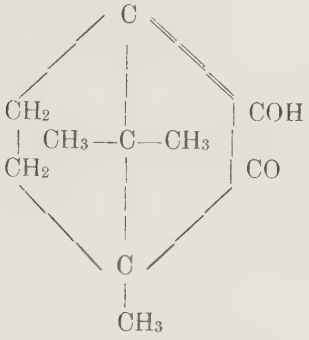
Einwirkung von Brom auf Campherchinon.

Behandelt man Campherchinon mit Brom, so erhält man unter verschiedenen Bedingungen zwei schön krystallisierende Verbindungen, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}Br_3O_3$ und $C_{10}H_{12}Br_2O_3$ besitzen. Die erstere entsteht durch Stehenlassen des Chinons in Brom-Dampf, die letztere durch allmählichen Zusatz von Brom zu Campherchinon. Der Körper $C_{10}H_{12}Br_2O_3$ ist dem von Kipping erhaltenen π-Dibromcamphersäureanhydrid isomer, besitzt aber einen um 70° niedrigeren Schmelzpunkt. Gegen Permanganat sind beide Körper beständig; in ihrem Verhalten gegen Alkalien unterscheiden sie sich insofern als der zwei Atome Brom enthaltende Körper leichter Bromwasserstoff abspaltet, als die Tribrom-Verbindung.

Einer eingehenderen Untersuchung sind beide Körper, die vielleicht ein Di- und ein Tribromcamphersäureanhydrid darstellen, bisher nicht unterzogen worden.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Isochinons.



20 g reines, vollkommen trockenes, gepulvertes Campherchinon werden im Laufe von 25—30 Minuten in ein Gemisch von 140 g reiner konz. Schwefelsäure und 60 g 20prozentiger rauchender Schwefelsäure unter fortwährendem Rühren eingetragen. Das Reaktionsgefäss wird in einer Kältemischung gut gekühlt, so dass die Temperatur in demselben nicht über 0° steigt. Nach dem Eintragen lässt man das Rührwerk noch etwa eine halbe Stunde gehen, giesst dann die gelbbraun gefärbte Lösung auf 700—800 g Eis und verdünnt die milchig getrübte Flüssigkeit mit Wasser auf einen Liter. Die hiedurch klarer gewordene Lösung lässt man etwa 15 Minuten stehen. Um die Ausscheidung des Isochinons zu beschleunigen, ist es vorteilhaft, einige Kubikzentimeter in ein Reagenz-

glas abzugiessen, noch etwas zu verdünnen und mit einem Glasstab stark zu reiben. Nach wenigen Minuten beginnt das Isochinon sich als krystallinisches Pulver auszuscheiden, welches man zu der Gesamtmenge gibt. Im Laufe einer Stunde fällt, besonders bei andauerndem Reiben, fast die ganze Menge des gebildeten Isochinons als schwerer, zu Boden sinkender Niederschlag aus; etwa gebildete harzige Partikel werden nach kurzem Verreiben im Reagenzglas bald krystallinisch. Der Niederschlag wird abgesaugt und durch drei- bis viermaliges Auswaschen mit Eiswasser von Schwefelsäure befreit. Die Darstellung des Isochinons ist in ca. fünfzig Versuchen in Bezug auf die angewandte Menge des Chinons und der Schwefelsäure, in Bezug auf Eintragungsdauer und Temperatur modifiziert worden. Die wichtigste Rolle bei der Reaktion spielt offenbar der Gehalt an Schwefeltrioxyd, der bei der obigen Vorschrift 6% beträgt; bei Anwendung einer 10proz. Lösung schied sich gar kein Isochinon aus, da neben der Umlagerung wahrscheinlich Sulfurierung stattfindet. Ueberlässt man das auf Eis gegossene Reaktionsprodukt längere Zeit sich selbst, so scheidet sich das Isochinon in perlmutterglänzenden Blättchen aus, ist jedoch in diesem Falle bereits stark mit der gleichzeitig entstehenden Ketonsäure verunreinigt, die man ev. mit kaltem Aether entfernen kann.

Das Isochinon ist schwer löslich in kaltem Wasser, in Aether, Benzol und Ligroin, leichter in warmem Wasser und Eisessig, sehr löslich in Methyl- und Aethylalkohol. Aus Methylalkohol mit wenig Wasser umkrystallisiert schmilzt es bei 112—113°.

Beim Erhitzen mit viel heissem Wasser wird es erst ölig und geht dann in Lösung. Während des Erkaltens trübt sich dieselbe milchig und scheidet grosse Krystall-Blättchen aus, welche sich nach etwa zwölfstündigem Stehen in kleine kompakte prismatische Kryställchen umgewandelt haben. Unter dem Mikroskop kann man die letzteren deutlich auf den zuerst ausgeschiedenen entstehen sehen. Löst man die prismatischen Krystalle in Wasser, so scheidet sich wieder die blättrige Form aus, die sich von neuem in die prismatische umwandelt. Da beide Modifikationen denselben Schmelzpunkt haben, liegt also ein Fall von Dimorphie vor, über den Herr Prof. Muthmann so freundlich war, folgende Angaben zu machen:

„Die zuerst ausgeschiedenen Blättchen, welche die labilere Form darstellen, gehören dem monoklinen System an; sie sind nach der Symmetrie-Ebene ausgebildet und lassen, da sie zu dünn sind, andere Flächen nicht erkennen. Trotzdem zeigen sie lebhafte Polarisationsfarben, besitzen also eine starke Doppelbrechung. Die Auslöschung auf der Symmetrie-Ebene ist fast parallel der einen Achse, so dass die optischen Eigenschaften sich denen des rhombischen Systems nähern. Der Brechungscoeffizient ist ziemlich gross. Beim Stehen verwandeln sie sich in die stabilere Modifikation, welche rhombisch krystallisiert. Beobachtet wurden nur prismatische Formen und zwar das Prisma und Brachypinakoid, ersteres ist vorherrschend, da die Kryställchen nach der C-Achse verlängert sind. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark, die Auslöschung auf der Prismenfläche ist parallel der Längskante.“

Das Isochinon reagiert auf Lackmus stark sauer, es löst sich in Alkalien weniger leicht in Soda, jedoch ohne Kohlensäure-Entwicklung, und ziemlich schwer in Bicarbonat: beim Ansäuern wird es unverändert wieder ausgefällt. Im Luftbad längere Zeit auf 50° erhitzt, verharzt es unter Entwicklung eines unangenehm brenzlichen Geruches. An der Luft tritt dieselbe Zersetzung schon nach 3—4 Stunden ein, im Vacuum hält es sich einige Tage. Am besten bewahrt man es unter wenig Wasser auf, indessen färbt es sich allmählich geblich und es entstehen Zersetzungsprodukte, die sich durch Waschen mit kaltem Aether herauslösen lassen.

Das Isochinon entfärbt Permanganat momentan, Silber-Lösung wird unter Spiegelbildung schon in der Kälte reduziert.

Das mit ammoniakalischer Kupfer-Lösung dargestellte grüne Kupfersalz scheidet beim Kochen Kupferoxydul ab. Die Lösung des Ammoniaksalzes gibt Fällungen mit Zinksulfat beim Erwärmen, ferner mit Bleiacetat und Barytwasser, Calciumnitrat und Cadmiumsulfat wurden dagegen nicht gefällt.

Wenn man die Lösung in Benzol oder absolutem Alkohol mit völlig wasserfreiem ätherischen Eisenchlorid versetzt, so färbt sich dieselbe dunkelkirschrot; setzt man zu der Lösung einen Tropfen Wasser und schüttelt, so verschwindet die Farbe.

Löst man eine gewogene Menge Isochinon in Chloroform und lässt Brom zutropfen, so wird dasselbe solange entfärbt, bis genau ein Molekül Brom verbraucht ist, ein geringer Ueberschuss färbt die Lösung, die gleichzeitig Bromwasserstoff abgibt.

Bei längerem Kochen mit Wasser erleidet das Isochinon keine bemerkenswerte Umwandlung, ebenso blieb es beim Kochen mit alkoholischem Kali im Gegensatz zum Campherchinon, welches dabei in Camphersäure übergeht, unverändert.

Zu Analyse I und II war dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert worden, ebenso der Körper für Analyse III aus heissem Wasser.

I. 0,1670 g Substanz gab. 0,4445 g CO_2 und 0,1262 g H_2O,
II. 0,1207 g „ „ 0,3196 g „ „ 0,0948 g „
III. 0,1820 g „ „ 0,4808 g „ „ 0,1417 g „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{14}O_2$:
C	72,59%	72,21%	72,04%	72,29%
H	8,39%	8,72%	8,64%	8,43%

Titration.

Zur Titration wurden 0,3145 g Isochinon in 20 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge gelöst, mit Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zurücktitriert: je 0,0786 g Isochinon erforderten zur Neutralisation 4,8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, berechnet 4,73 ccm. Als Indikator wurde Phenolphtaleïn angewendet.

Molekular-Gewichtsbestimmung.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde die Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Eisessig angewendet:

angew. Eisessig = 19,5036 g,
„ Substanz = 0,2586 g,

I. beobachtete Depression = 0,33 °,
II. „ „ = 0,33 °,
gefunden: M = 157, berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$: M = 166.

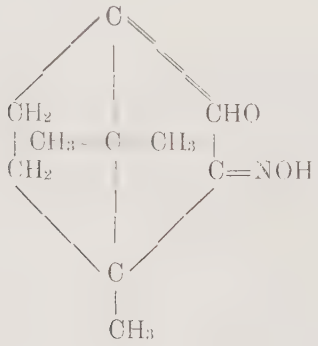
Kupfersalz.

Das Kupfersalz wird dargestellt, indem man zu der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes die berechnete Menge wässriger Kupfersulfat-Lösung gibt; es bildet ein krystallinisches Pulver, das mit etwas Ammoniak übergossen, ein tiefblaues basisches Salz gibt. An der Luft verharzt es ziemlich schnell unter Zersetzung.

1,1205 g Substanz gaben 0,2279 CuO = 0,1817 Cu.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{10}H_{13}O_2)_2$ Cu:
Cu 16,22 %.	16,03 %.

Isochinoxim.



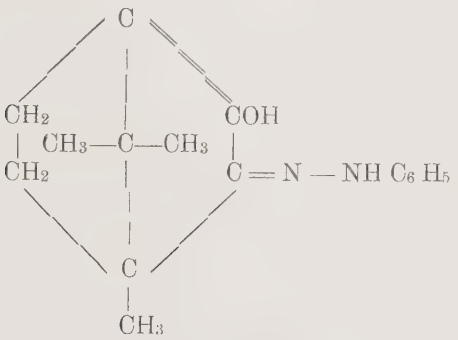
Das Oxim des Isochinons kann sowohl in essigsaurer wie in alkalischer Lösung dargestellt werden. Man löst 1,6 g Isochinon in 6 ccm Eisessig, gibt dazu eine Lösung von 0,7 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,35 g krystallisiertem Natriumsulfat in 3 g Wasser und erwärmt eine halbe Stunde nicht über 65 °, da bei

höherer Temperatur nur schmierige Produkte ausfallen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser, der ausgefallene Niederschlag wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und schmilzt bei 122—123°.

0,1944 g Substanz gaben bei 18° und 723 mm Druck 14,1 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_2$:
N 7,96%	7,73%

Isochinonphenylhydrazon.

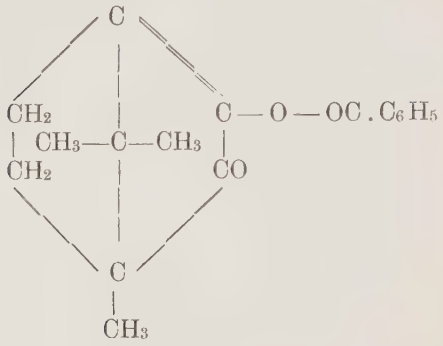


Zu einer Lösung von 1,6 g Isochinon in 6 ccm Eisessig gibt man 1 g Phenylhydrazin. Nach fünfstündigem Stehen haben sich 1,6 g bräunlich gefärbter Krystalle ausgeschieden. Abfiltriert und mehrmals aus Sprit umkrystallisiert sind dieselben reinweiss und schmelzen bei 169—170°. Das Hydrazon gibt mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung.

0,1649 g Substanz gaben bei 16° und 720 mm Druck 16,4 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O$:
N 10,97%	10,93%

Benzoylisochinon.



Das Benzoyl-Derivat erhält man am besten nach der von Einhorn und Holland angegebenen Methode.

1,6 g Isochinon werden in 15 ccm Pyridin gelöst, dazu lässt man allmählich unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln 1,4 g Benzoylchlorid tropfen. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes salzsaures Pyridin giesst man nach sechsstündigem Stehen auf kalte sehr verdünnte Schwefelsäure. Das Pyridin geht in Lösung, während sich das Benzoyl-Derivat anfangs ölig ausscheidet, bald aber fest wird. Der ätherische Auszug wird zur völligen Entfernung des Pyridins nochmals mit verdünnter Schwefelsäure und dann dreimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, um die bei der Reaktion entstandene Benzoësäure herauszunehmen. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein bald fest werdendes Oel, das sich aus niedrig siedendem Ligroin in prachtvollen, grossen, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 79° ausscheidet.

Eine Färbung mit Eisenchlorid gibt das Benzoyl-Derivat im Gegensatz zum Isochinon weder in Benzol- noch in alkoholischer Lösung.

0,1676 g Substanz gaben 0,4626 g CO_2 und 0,1043 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3$:
C 75,27 %.	75,55 %.
H 6,91 %.	6,66 %.

Die Krystallmessungen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. Paul Groth, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage. Die Untersuchungen wurden von Herrn Cand. Zirngiebl ausgeführt.

Krystallmessung des Benzoylisochinons.

Krystallsystem: monoklin.

a : b : c = 1,325 : 1 : 0,965. β = 146° 38′.

Beob. Formen: m[110], o[111], c[001], s[011].

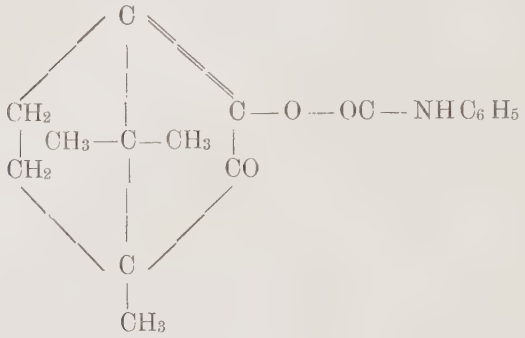
Die oktaederähnlichen Krystalle sind oft stark verzerrt, tafelig nach o[111] und bilden Zwillinge, die nach [111] symmetrisch sind.

Die Reflexe sind schlecht und die Messungen wenig übereinstimmend.

	Berechnet
cs = (001) : (011) = *30° 30′	—
cm = (001) : (110) = *47° 33′	—
ms = (110) : (011) = *28° 16′	—
mm = (110) : (110) = 71° 10′	71° 50′

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Phenylurethan des Isochinons.



Die ersten Versuche, dieses Additionsprodukt durch Erhitzen der Komponenten in Benzol-Lösung zu erhalten, schlugen fehl; es gelang nur, bei Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit dasselbe darzustellen.

3,3 g vollkommen trockenes Isochinon werden in einem mit Glashahn versehenen Druckkölbchen mit 2,5 g (etwas mehr als berechnet) Phenylisocyanat übergossen, wobei eine Reaktion nicht zu bemerken ist. Das Kölbchen wurde sofort evacuiert und dann schwach angewärmt, es löst sich das Isochinon in dem Phenylisocyanat zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, die bereits am folgenden Tage zu Rosetten vereinigte Krystallnadeln abscheidet. Nach 8 Tagen ist das Reaktionsprodukt zu einer harten, festen Krystallmasse erstarrt. Da das Urethan ähnliche Lösungsverhältnisse zeigt, wie das Isochinon, andererseits aber infolge seiner leichten Zersetzlichkeit nur schwer umzukrystallisieren war, wurde auf eine vollständige Reindarstellung verzichtet; trotzdem gab die N-Bestimmung ein genügendes Resultat.

0,2005 g Substanz gaben bei 13° und 712 mm Druck 9,6 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17} H_{19} O_3 N$:
N 5,29%	4,91%

Beim Erwärmen zersetzt sich das Urethan und gibt infolgedessen keinen scharfen Schmelzpunkt; ebenso zerfällt es beim Kochen in alkoholischer Lösung glatt in seine Komponenten. Es ist bemerkenswert, dass das Urethan des nach vielen Richtungen dem Isochinon ähnlichen 2-Acetylangelicalactons von Knorr in der Zersetzlichkeit auch der hier beschriebenen Verbindung entspricht. Eine Färbung mit Eisenchlorid liefert das Urethan nicht.

Reaktions-Produkt des Isochinons mit o-Phenylendiamin.

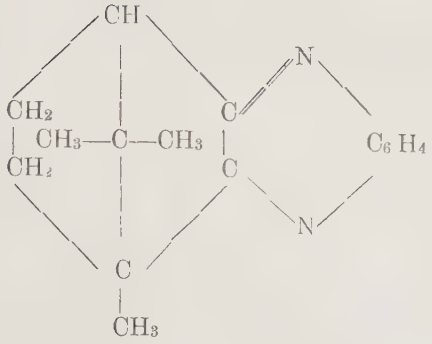
Zu einer Lösung von 2 g Isochinon in 15 ccm Eisessig gibt man 1,3 g o-Phenylendiamin in 15 ccm Alkohol und erwärmt eine Stunde auf 60°. Macht man das erkaltete Reaktionsprodukt mit Krystallsoda schwach alkalisch, so scheidet sich ein dunkelbraunes Harz aus, das bei mehrstündigem Stehen in Eis fest wird. Das stark verunreinigte Produkt bedarf zur Reinigung einer mehrfachen Umkrystallisierung. Nach zweimaligem Ausfällen aus Methylalkohol mit Wasser wurde es dreimal aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert; es scheidet sich daraus schliesslich in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° aus.

0,1405 g Subst. gaben 0,3842 g CO_2 und 0,1027 g H^2O
0,1548 g „ „ 0,4246 g „ „ 0,1131 g „
0,1213 g „ „ b. 10° u. 724 mm Druck 12,2 ccm N
0,1826 g „ „ „ 15° „ 721 „ „ 18,6 ccm „

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O$:
	I	II	
C	74,57%	74,86%	75,00%
H	8,12%	8,11%	7,81%
N	11,47%	11,24%	10,93%

Die Analysen ergeben, dass bei der Bildung dieses Derivates nur ein Molekül H_2O ausgetreten ist, es kann demnach nur eine Amido-Gruppe bezw. die Keton- oder Oxy-Gruppe in Reaktion getreten, mithin ein Körper vom Typus der Azine nicht entstanden sein. Merkwürdig ist es daher, dass dieser Körper trotzdem die Liebermann'sche Reaktion auf Nitrosamine gibt. Uebergiesst man ihn mit etwas Wasser und setzt einen Tropfen Salzsäure zu, so tritt sofort Lösung ein. Versetzt man dieselbe mit etwas Natriumnitrat in wässriger Lösung, so scheidet sich das Nitrosamin als anfangs öliger, bald aber festwerdender weisser Niederschlag vom Schmelzpunkte 114° aus. Nach dem Trocknen auf Thon löst man denselben in wenig Phenol durch Anwärmen; auf Zusatz eines Tropfens konzentr. Schwefelsäure entsteht eine tiefblaue bis dunkelgrüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser himbeerrot, beim Versetzen mit einigen Tropfen Natronlauge wieder grünblau wird.

Zum Vergleiche wurde das bisher unbekannte Azin des Campherchinons dargestellt. Die angewandten Substanzmengen und sonstigen Bedingungen waren den obenangegebenen völlig gleich, nur war das ausgefallene Azin weniger verunreinigt. Da es in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist,



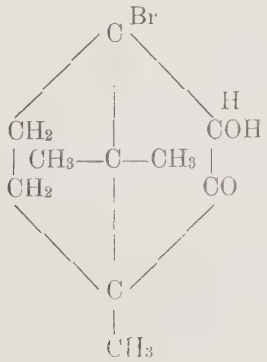
wurde es aus der alkoholischen Lösung mehrmals mit Wasser als weisses, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 71—72° ausgespritzt.

0.1725 g Substanz gaben bei 11° und 723 mm Druck 18 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$
N 11,82%	11,76%

Das Azin des Campherchinons gibt, wie vorauszusehen war, die Liebermann'sche Reaktion nicht.

Bromwasserstoff-Additionsprodukt des Isochinons.



Man übergiesst 2 g Isochinon mit 12 g bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff. Das Isochinon geht in Lösung und nach kurzer Zeit scheidet sich momentan die ganze Menge des Additionsproduktes weiss krystallinisch aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Eisessig und wasserfreiem Aether ausgewaschen. Aus reinem Eisessig sehr vorsichtig umkrystallisiert, bildet die Verbindung grosse farblose Tafeln, die unter starker Zersetzung bei 163° schmelzen.

Der Körper ist ausserordentlich zersetzlich, es genügt einiges Erwärmen in Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Eisessig, um ihn in seine Komponenten zu spalten. Mit Wasser übergossen, zersetzt er sich augenblicklich; das krystallinische Pulver verwandelt sich in ein Oel, das aus Isochinon besteht und beim Anreiben fest wird. Im Exsiccator über Aetzkali bleibt er wochenlang unverändert.

0,2420 g Substanz gaben 0,1821 g Ag Br = 0,0775 Br

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_{15} O_2 Br$
Br 32,07 %	32,38 %

Hydrolytische Spaltung des Isochinons:

$$C_{10} H_{14} O_2 + 2 H_2 O = C_7 H_{12} O_3 + C_3 H_6 O.$$

10 g Isochinon werden in einem 1 L Kolben mit 250 g 25proz. Schwefelsäure am Rückflusskühler so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe, alkalisch gemacht, gegen Permanganat beständig ist. Bei den angegebenen Mengenverhältnissen ist die Reaktion nach etwa 4 Stunden beendet. Man lässt zur Vermeidung von Verlusten an Aceton am Kühler er-

kalten und schickt dann durch das Reaktionsprodukt eine halbe Stunde einen kräftigen Wasserdampf-Strom. Auf dem Destillat schwimmt eine ganz geringe Menge unlöslichen, pfeffermünzartig riechenden Oeles, das man in einem kleinen Tropftrichterchen zum grössten Teil abheben kann. Aus Aether bleibt dasselbe als gelbliches, nicht krystallisierendes Oel zurück. Das wässrige, stark nach Aceton riechende Destillat wird zweimal mit Tierkohle kräftig durchgeschüttelt und filtriert. Von der klaren, etwa 1/4 L betragenden Flüssigkeit wird mit einem Linnemann'schen Kühler etwa der 3. Teil abdestilliert; wiederholt man diese Operation noch zweimal, so restieren etwa 10 ccm ziemlich konzentr. Aceton-Lösung. Man übersättigt dieselbe mit Kochsalz, destilliert aus einem kleinen Fraktionier-Kölbchen und erhält so in der bei 55—58° übergehenden Fraktion 1,5 g Aceton.

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil des destillierten Acetons mit einem für die Bildung von Dibenzalaceton berechneten geringen Ueberschuss von Benzaldehyd und mit einigen Tropfen verdünnten alkoholischen Natrons versetzt. Nach einigen Stunden gestand das Reaktionsprodukt zu einem Krystall-Brei, welcher zweimal aus verdünntem Sprit umkrystallisiert wurde. Die gelblichen Blättchen welche bei 112° schmelzen, zeigten mit konzentr. Schwefelsäure die charakteristische tieforangerote Färbung des Dibenzalacetons.

Die gesammten Destillations-Rückstände werden vereinigt, mit Kochsalz übersättigt, filtriert und mit der berechneten Menge Jod und Natronlauge versetzt. Das ausgeschiedene Jodoform wird abfiltriert und im

Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet; die gewonnene Menge desselben entsprach 0,5 g Aceton. Der theoretischen Berechnung nach würden 3,4 g Aceton entstehen, die gefundene Menge von 2 g entspricht also einer Ausbeute von 60 %.

Da erfahrungsgemäss die Ausbeute an Jodoform aus Aceton mit der berechneten Menge Jod und Alkali nur etwa 40—50 % beträgt, so würde sich unter Berücksichtigung dieses Punktes die Ausbeute an Aceton noch beträchtlich erhöhen. In Anbetracht seiner ausserordentlichen Flüchtigkeit kann demnach die Abspaltung von Aceton aus Isochinon als quantitativ angesehen werden.

Darstellung der Säure $C_7H_2O_3$.

Die bei der ersten Destillation des Acetons zurückbleibende gelblich gefärbte schwefelsaure Lösung wird 5—6 mal mit Aether extrahiert. Da die Säure sehr wasserlöslich ist, finden sich auch dann noch geringe Mengen in der Lösung. Der ätherische Auszug wird mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestilliert; es hinterbleibt ein gelbliches Oel, das beim Erkalten vollständig zu einem Krystall-Kuchen erstarrt, der einen schwachen Geruch nach Fettsäuren wahrnehmen lässt. Die Ausbeute ist gleich 82 % der theoretisch berechneten.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Ligroin. Man erhält sie am besten aus reinem Aether unter Zusatz von Ligroin bis zur beginnenden Trübung

als weisse zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 51—52°, welche die Eigenschaften einer gesättigten Carbonsäure zeigen.

Nach allen bisherigen Beobachtungen scheint sie eine Oxysäure zu sein, da sie weder ein Phenylhydrazon, noch ein Semicarbazon gibt. Sie liefert zwar mit essigsaurem Semicarbazid eine Fällung, die sich jedoch als Semicarbazid-Salz nicht als Semicarbazon erwiesen hat. Das Salz ist in Alkohol äusserst schwer, in warmem Wasser leicht löslich, in Soda löst es sich nicht, dagegen auf Zusatz von verd. Natronlauge spielend leicht unter Rückbildung der Säure und des Semicarbazids.

Mit Wasserdampf ist die Säure nicht flüchtig; erhitzt man sie in einem Fraktionier-Kölbchen, so destilliert zwischen 255—260° ein farbloses dickes Oel, das in der Vorlage beim Erkalten sofort erstarrt. Dasselbe besteht zum grossen Teil aus unveränderter Säure, welche mit geringen Mengen eines ungesättigten, wahrscheinlich durch Wasser-Abspaltung entstandenen Körpers verunreinigt ist.

Die Substanz für die Analyse I war aus Wasser umkrystallisiert und im Luftbad getrocknet worden. Das Material für Analyse II wurde aus Ligroin, für III und IV aus Aether und Ligroin umkrystallisiert.

I. 0,1625 g Substanz gaben 0,3471 g CO_2 und 0,1258g H_2O.

II. 0,1486 g Substanz gaben 0,3197 g CO_2 und 0,1175 g H_2O.

III. 0,1743 g Substanz gaben 0,3724 g CO_2 und 0,1344 g H_2O.

IV. 0,1486 g Substanz gaben 0,3178 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	58,25 %	58,67 %	58,27 %	58,33 %	58,33 %
H	8,62 %	8,78 %	8,56 %	8,63 %	8,33 %

Silbersalz der Säure: $C_7H_{11}O_3Ag$.

Zur Darstellung des Silbersalzes wird die Säure in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Das Salz fällt sofort als weisses, krystallinisches, ziemlich lichtbeständiges Pulver aus, das in kaltem Wasser wenig löslich ist; aus heissem krystallisiert es in Nadeln aus. Im Exsiccator getrocknet, wird es von Wasser selbst beim Erwärmen nicht mehr benetzt.

I. 0,1088 g Substanz gaben 0,0468 g Ag
II. 0,2519 „ „ „ 0,1085 g „

	Gefunden:		Berechnet für $C_7H_{11}O_3Ag$
	I	II	
Ag	43,02 %	43,07 %	43,03 %

Titration.

Die Titration wurde in wässriger Lösung unter Anwendung von Phenolphtalëin als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge ausgeführt:

0,0713 g Säure erforderten zur Neutralisation
5 ccm $^1/_{10}$ Na OH
Berechnet für $C_6H_{11}O\,COOH$ 4,95 ccm $^1/_{10}$ Na OH

Molekular-Gewichtsbestimmung.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgte mit Hilfe der Gefrierpunkts-Methode in Eisessig-Lösung.

Angew. Eisessig = 15,1961 g.
„ Substanz = 0,3097 g.

I. beobachtete Depression = 0,54°
II. „ „ = 0,54°

Gefunden: M = 147, berechnet für $C_7 H_{12} O_3$ M = 144.

Die vor dem Besitze genau übereinstimmender analytischer Daten gehegte Vermutung, dass eine Lacton-Säure vorliege, wurde durch den folgenden Versuch widerlegt.

3 g Säure wurden mit der doppelten Menge 12proz. Barythydrat-Lösung 1 Stunde lang gekocht; dann wurde die von ausgeschiedenem kohlensauren Baryt getrübte Lösung durch einen kräftigen Kohlensäure-Strom vom überschüssigen Baryt befreit und filtriert. Auf Zusatz von Silbernitrat fällt das Salz der Säure weiss krystallinisch aus; der gefundene Wert entsprach den bereits angegebenen. 0,4374 g Substanz gaben 0,1890 g Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_{11} O_3 Ag$:
Ag	43,21%	43,03%.

Oxydation der Säure $C_7 H_{12} O_3$.

Die Oxydation, welche auf Grund der Betrachtungen über die Konstitution der Säure als Hauptprodukt Glutarsäure erwarten liess, wurde sowohl mit Salpetersäure, wie mit Kaliumpermanganat aus-

geführt. In einem Kölbchen mit seitlichem Ansatz erhitzt man 40 ccm Salpetersäure vom spez, Gew. 1,2 am Rückflusskühler bis zum beginnenden Sieden durch das Ansatzrohr gibt man in kleinen Portionen 1,5 g Säure $C_7 H_{12} O_3$; dieselbe wird ohne weiteres Erwärmen unter Entwicklung von Stickoxyden sofort oxydiert. Nach Beendigung der Reaktion kocht man noch etwa 5 Minuten und dampft dann die Lösung auf kochendem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand besteht aus einer krystallinischen Masse, die aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure 180—181° zeigte. Die Ausbeute war annähernd quantitativ.

Dasselbe Resultat, wenn auch mit viel schlechterer Ausbeute, lieferte die Oxydation mit Permanganat, dessen Menge den für die Bildung von Glutarsäure benötigten 7 Atomen Sauerstoff entsprach.

5 g Säure werden in 100 ccm verdünnter Natronlauge gelöst und auf etwa 30° erwärmt. Dazu lässt man unter Umrühren 25,7 g Permanganat in 3proz. wässriger Lösung im Laufe von $2^1/_2$ Stunden zufliessen. In der ersten halben Stunde wird das Permanganat verhältnismässig schnell reduziert, dann verlangsamte die Reaktion, sodass eine allmähliche Temperatur-Erhöhung bis zu 65° nötig wurde. Nachdem alles Permanganat eingetragen war, wurde das Reaktionsprodukt noch $1^1/_2$ Stunden bei 60° stehengelassen und dann nach dem Erkalten $^1/_2$ Stunde Kohlensäure eingeleitet, um von dem gebildeten Mangansuperoxyd besser filtrieren zu können. Das schwach bräunliche Filtrat wurde mit einigen Tropfen schwefliger Säure entfärbt und auf kochendem Wasserbade

bis zur beginnenden Krystallausscheidung eingedampft. Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, der beim Verdunsten 1,5 g krystallisierendes Produkt hinterliess; aus wenig Wasser umkrystallisiert, schmolz dasselbe bei 180°. Es ist bemerkenswert, dass die für Glutarsäure berechnete Menge Permanganat nicht ausreichte, um die angewandte Säure vollständig zu oxydieren, woraus sich der Schluss ziehen lässt, dass die Oxydation direkt bis zur Bernsteinsäure fortschreitet.

Ketonsäure

$C_{10} H_{16} O_3$.

Die Darstellung der Ketonsäure erfolgt in ähnlicher Weise wie die des Isochinons, bei dessen Darstellung sie auch als Nebenprodukt erhalten wird.

10 g trocknes, gepulvertes Campherchinon werden im Laufe einer halben Stunde unter fortwährendem Rühren in 100 g reine konz. Schwefelsäure eingetragen, die durch Eiskühlung bei einer Temperatur von 7—9° gehalten wird. Das Chinon löst sich dabei unter Entfärbung auf. Nach dem Eintragen lässt man noch einige Zeit stehen und giesst dann das kaum gefärbte Reaktionsprodukt auf Eis, wobei sich ein Teil milchig ausscheidet. Lässt man die verdünnte Lösung stehen, so beginnt nach etwa 4 Stunden die Ausscheidung flockiger Krystallnädelchen. Nach 24 Stunden hat sich der grösste Teil der Ketonsäure ausgeschieden; derselbe wird abfiltriert und mit wenig Eiswasser gewaschen; das Filtrat gibt beim Uebersättigen mit Ammonsulfat weitere Mengen, so-

dass die Ausbeute an Krystallwasser haltiger Säure ca. 85% beträgt. Das Rohprodukt ist immer mit Spuren von nebenbei entstandenem Isochinon verunreinigt, das einigemale isoliert wurde. Die Reinigung der Ketonsäure wurde nach der von v. Baeyer angegebenen und häufig angewandten Methode mit Hilfe von Permanganat ausgeführt.

Das Rohprodukt wird zu diesem Zwecke in einem Ueberschuss von Natriumcarbonat gelöst, so lange mit kalt gesättigter Permanganat-Lösung versetzt, als Entfärbung eintritt, und schliesslich mit einem kleinen Ueberschuss von Permanganat $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Um das ausgeschiedene Mangansuperoxyd besser filtrieren zu können, wird $^1/_2$ Stunde Kohlensäure eingeleitet, abgesaugt und zur vollkommenen Entfärbung mit einigen Tropfen schwefliger Säure versetzt. Säuert man dann mit verd. Schwefelsäure an, so gesteht momentan fast die ganze Menge der Ketonsäure zu einem krystallinischen Brei. Die auf diese Weise gewonnene Säure enthält ein Molekül-Krystallwasser und schmilzt bei 67—68°.

Die krystallwasserhaltige Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, bei 60° löst sie sich etwa in der zwanzigfachen Menge Wasser auf und erstarrt daraus beim Abkühlen zu einem Brei feiner Nadeln. Das Krystallwasser ist ziemlich locker gebunden; schon beim Stehen an der Luft verwittern die Krystalle teilweise, bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure schneller, im Luftbade bei 50° geben sie das Krystallwasser vollständig ab.

Andererseits zieht die wasserfreie Säure, welche bei 97—98° schmilzt, mit grosser Begierde Wasser

an. Uebergiesst man eine zerriebene Probe derselben mit einigen Tropfen Wasser, so wird dasselbe nach kurzer Zeit unter schwacher Erwärmung gebunden, indem sich das trockene Pulver in einen Brei feiner Nadeln verwandelt. Beim Stehen an der Luft entsteht ein Gemisch beider Modifikationen.

Leicht löslich sind beide in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform; durch Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln verliert die wasserhaltige Säure ihr Krystallwasser. Aus hochsiedendem Ligroin krystallisiert sie in Nadeln bis zu 10 cm Länge aus. Beim Kochen der Säure mit Wasser und Silberoxyd tritt Spiegelbildung nur in sehr konz. Lösungen nach längerem Erhitzen ein, Fuchsinschweflige-Säure wird ebenso nur in ganz konz. Lösung allmählich gerötet. Gegen Permanganat ist die Säure in der Kälte beständig, während sie durch Brom und Natronlauge verhältnismässig rasch, wahrscheinlich unter Kohlensäure-Abspaltung, oxydiert zu werden scheint; eine Abspaltung von Bromoform war nicht bemerkbar. Durch Erhitzen mit 50% Schwefelsäure wird sie kaum verändert; neben einer ganz geringen Menge schmierigen Rückstandes lässt sich fast die Gesammtmenge vom Schmelzpunkt 67—68° zurückgewinnen.

Der Versuch, nach der Claisen'schen[1]) Methode die Gruppierung $-CH_2-CO-$ durch Behandeln des Methyläthers mit Natrium und Ameisensäureester nachzuweisen, liefert ein Produkt, das mit Eisenchlorid die tiefdunkelrote Färbung der Oxymethylenketone gab.

[1]) Ann. 281/314.

Krystallwasserhaltige Säure:

0,1808 g Substanz gaben 0,3928 g CO_2 und 0,1470 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3 + 1H_2O$:
C 59,25 %.	59,40 %.
H 9,03 %.	8,91 %.

Das Material für Anal. I. wurde aus Wasser umkrystallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure entwässert. Die Substanz für Anal. II und III wurde aus Ligroin umkrystallisiert.

I. 0,1669 g Substanz gab. 0,3985 g CO_2 u. 0,1331 g H_2O,
II. 0,1956 g „ „ 0,4680 g „ „ 0,1585 g „
III. 0,2094 g „ „ 4,4994 g „ „ 0,1681 g „

Gefunden:			Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:
I.	II.	III.	
C 65,12 %	65,25 %	65,04 %	65,19 %.
H 8,86 %	9,00 %	8,70 %	8,70 %.

Krystallwasser-Bestimmung:

0,7970 g Substanz gaben 0,0707 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:
H_2O 8,87 %.	8,91 %.

Krystallmessung der Ketonsäure

$C_{10}H_{16}O_3 + H_2O$.

Krystallsystem: rhomb. bisphen.

$a : b : c = 0{,}9030 : 1 : 0{,}4275$.

Beobachtete Formen: m (110), p (111), p′ ($1\bar{1}1$).

Die gelblichen Krystalle bestehen fast nur aus der Kombination des Prismas mit dem einem Bisphe-

noid. Selten und untergeordnet tritt das linke Bisphenoid auf. Die Reflexe der Flächen waren ziemlich gut.

	Gemessen:	Berechnet:
m m (110) : ($1\bar{1}0$) =	*83° 10	—
m p (110) : (111) =	*57° 28	—
p p′ (110) : ($1\bar{1}1$) =	42° 3	42° 15

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Spitze Bisectrix ⊥ (100).

Silbersalz der Ketonsäure $C_{10}H_{15}O_3Ag$.

Zur Darstellung des Silbersalzes wird die Säure in einem geringen Ueberschuss verdünnten wässrigen Ammoniaks gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Der weisse krystallinische Niederschlag krystallisiert aus heissem Wasser in Nadeln.

0,1431 g Substanz gaben 0,0530 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{15}O_3Ag$:
Ag 37,03%	37,11%

Titration.

Die Titration wurde mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator ausgeführt. Die Säure wurde in einigen ccm Sprit gelöst und mit Wasser verdünnt.

0,1415 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 7,4 ccm $^1/_{10}$ NaOH.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$ 7,48 ccm „ „

Molekulargewichts-Bestimmung.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde die Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig-Lösung angewendet.

Angew. Eisessig = 18,8207 g,
„ Substanz = 0,2871 g,
I. beobachtete Depression = 0,305°,
II. „ „ = 0,305°,
Gefunden: M = 194, berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$ M = 184.

Oxim der Ketonsäure

$C_{10}H_{16}O_2NOH$.

Das Oxim entsteht sowohl in alkalischer, wie in essigsaurer Lösung, am besten bei Anwendung eines Ueberschusses von Hydroxylamin.

1.8 g Säure werden in einigen ccm Eisessig gelöst, dazu giesst man eine Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und der berechneten Menge Natriumacetat in wenig Wasser. Verdünnt man nach 12 Stunden das Reaktionsprodukt mit Wasser, so fällt das Oxim krystallinisch aus. Dasselbe wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator auf Thon getrocknet. In Wasser und Ligroin ist es schwer, in Benzol leichter, in Alkohol spielend löslich. Aus Chloroform krystallisiert es in schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 163—164°. Die Lösung in heissem Ligroin oder Benzol erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen Gallerte. In Carbonat und Bicarbonat ist es löslich und wird beim Ansäuern flockig ausgefällt, ein Ueberschuss von Säure bringt es wieder in Lösung.

0,1342 g Substanz gaben 0,2964 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.

0,1933 g Substanz gaben bei 13° und 709,5 mm Druck 12,6 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3N$:
C	60,23 %	60,30 %
H	8,70 %	8,54 %
N	7,17 %	7,04 %

Phenylhydrazon der Ketonsäure

$C_{10}H_{16}O_2N_2HC_6H_5$.

0,6 g Phenylhydrazin in 1 ccm 50proz. Essigsäure gelöst und mit 3 ccm Wasser verdünnt werden zu einer Lösung von 1 g Säure in 3 ccm Eisessig gegeben. Nachdem das Reaktionsprodukt 12 Stunden gestanden hat, werden die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert, erst mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Aus Sprit-Lösung werden dieselben mit Wasser als fein krystallinisches Pulver ausgespritzt, das bei 123—124° schmilzt. Das schwach sauer reagierende Hydrazon löst sich leicht in Soda und wird beim Ansäuern mit Essigsäure wieder ausgeschieden.

0,1283 g Substanz gaben 0,3292 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.

0,1360 g Substanz gaben bei 10° und 711 mm Druck 12,6 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2N_2$:
C	69,98 %	70.07 %
H	8,17 %	8,03 %
N	10,37 %	10,22 %

Semicarbazon der Ketonsäure

$C_{10} H_{16} O_2 N_2 H CO NH_2$.

Man löst 0,6 g salzsaures Semicarbazid mit 0,75 g Natriumacetat in wenig Wasser und gibt das Gemisch zu einer Lösung von 1 g Säure in 2 ccm Eisessig. Die Reaktion tritt sofort ein; verdünnt man mit einigen Tropfen Wasser, so trübt sich die Lösung erst und scheidet dann das Reaktionsprodukt als weissen, fein pulverigen Niederschlag aus, der nach und nach sich so vermehrt, dass das Produkt zum Gestehen kommt. Der abgesaugte Niederschlag fällt aus Alkohol als weisses krystallinisches Pulver aus, das bei 217—218° schmilzt. Das Semicarbazon löst sich leicht in Soda und rötet in alkoholischer Lösung Lakmuspapier.

0,1729 g Substanz gaben 0,3463 g CO_2 und 0,1259 g H_2O.

0,1149 g Substanz gaben bei 10° und 714 mm Druck 18 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11\ 19} O_3 N_3$:
C	54,62 %	54,77 %
H	8,09 %	7,88 %
N	17,61 %	17,43 %

Methylester der Ketonsäure

$C_{10} H_{15} O_3 CH_3$.

Die Säure wird in der fünffachen Menge 3proz. methylalkoholischer Salzsäure gelöst und 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach 24stündigem Stehen auf etwas mehr als die berechnete Menge 3³proz. Soda gegossen, scheidet sich der Ester zum

grössten Teil zuerst ölig aus, erstarrt aber nach kurzer Zeit krystallinisch. Die Lösung wird ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestilliert. Der schnell krystallisierende Rückstand scheidet sich aus langsam verdunstendem Methylalkohol in prachtvollen grossen farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 82—83° aus. Der Ester besitzt gewürzigen Geruch, ist löslich in viel heissem Wasser und kann daraus umkrystallisiert werden.

0,1559 g Substanz gaben 0,3797 g CO_2 und 0,1310 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_3$.
C	66,43 %	66,66 %
H	6,33 %	9,09 %

Krystallmessung des Metylesters.

Krystallsystem: monoklin

$a : b : c = 2{,}225 : 1 : 4{,}275 \qquad \beta = 93° 55.$

Beob. Formen: c [001], o [111], s [207], a [100].

Die Krystalle sind tafelig nach c (001). Die Flächen der Pyramide sind meist vollkommen gerundet und gehen ineinander über. Nur ein Krystall ergab gute Messungen derselben. a [100] und s [207] gaben stets schlechte Reflexe.

	Gemessen:	Berechnet:
ac = (100) : (001) =	*86° 5	—
co = (001) : (1$\bar{1}$1) =	*79° 32	—
ao = ($\bar{1}$00) : (1$\bar{1}$1) =	*67° 1	—
as = (100) : (207) =	60° 15	60° 22

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Auslöschung auf c (001) parallel.

Löst man ihn in Eisessig, versetzt mit einigen Tropfen Phenylhydrazin und verdünnt nach einigen Stunden mit Wasser, so scheidet sich das Hydrazon als bald festwerdender Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisiert bei 99—100° schmilzt.

Der Aethylester wurde analog dem Methylderivat durch Kochen mit der fünffachen Menge 3 % äthylalkoholischer Salzsäure dargestellt. Er stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, dickes Oel dar, das gleichfalls einen angenehmen, gewürzigen Geruch hat.

Destillation der Ketonsäure bei normalem Druck.

Erhitzt man die wasserfreie Ketonsäure im Fraktionier-Kölbchen, so destilliert bei 297—302° unter schwacher Zersetzung ein fast farbloses, brenzlich riechendes Oel über, das nach 8 Stunden vollständig krystallinisch erstarrt ist. Aus Wasser krystallisiert das Destillationsprodukt in hexagonalen Tafeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten und bei 43—44° schmelzen. Aus Ligroin umkrystallisiert hatte dasselbe keinen konstanten Schmelzpunkt; nach jedesmaligem Umkrystallisieren stieg derselbe um einige Grade, bis er den Schmelzpunkt der Ketonsäure 97—98° erreicht hatte. Das nur einmal aus Ligroin umkrystallisierte Produkt schmolz bei 76—77° und gab bei der Analyse annähernd die Zahlen der wasserfreien Ketonsäure.

0,1639 g Substanz gaben 0,3874 g CO_2 und 0,1289 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:
C	64,46 %	65,19 %
H	8,73 %	8,7 %

0,2018 g Substanz gaben 0,4367 g CO_2 und 0,1629 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3 + 1\,H_2O$:
C	59,02 %	59,40 %
H	8,96 %	8,91 %

Das aus Ligroin umkrystallisierte Produkt gab ein Phenylhydrazon, das aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 135° schmilzt, während das Hydrazon der Ketonsäure bei 123—124° schmilzt.

Reduktion der Ketonsäure zur Oxysäure

$C_{10}H_{18}O_3$.

Zur Darstellung der Oxysäure neutralisiert man 10 g Ketonsäure mit Soda, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 g und trägt in kleinen Portionen 200 g 4proz. Natriumamalgam ein. Anfangs geht die Reaktion bei mässiger Wärme kräftig vor sich, später muss man auf dem Wasserbade erwärmen; gleichzeitig empfiehlt es sich einen langsamen Kohlensäurestrom einzuleiten, um das freiwerdende Alkali zu binden. Nach 6 Stunden ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert, scheidet sich das Reduktionsprodukt weiss krystallinisch aus; durch Uebersättigen mit Ammonsulfat und Ausäthern erhält man weitere Mengen, so dass die Ausbeute annähernd quantitativ ist.

Die Oxysäure krystallisiert aus Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, die ein Molekül Krystall-

wasser enthalten, welches sie im Schmelzröhrchen bei 80° abzugeben beginnen. Die wasserfreie Säure, die man durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält, schmilzt bei 133—134°. Löst man die Oxysäure in einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung beim Erwärmen erst rot und dann violett; die Ketonsäure zeigt diese Reaktion nicht.

0,1664 g Substanz gaben 0,3936 g CO_2 und 0,1484 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:
C	64,51 %	64,52 %
H	9,91 %	9,68 %

Der Versuch, durch Einführung von Brom und Ersatz des Broms durch Wasserstoff zu der der Ketonsäure zu Grunde liegenden einfachen Carbonsäure zu gelangen, ebenso die Reduktion mit Jodwasserstoff ergaben kein positives Resultat. Bei beiden Versuchen traten alkaliunlösliche Produkte auf, die vermutlich Lactone darstellen.

Einwirkung von Brom auf Campherchinon.

Verbindung $C_{10}H_{11}Br_3O_3$.

Stellt man in einem Glockenexsiccator 3,2 g Campherchinon über eine Schale mit etwa 10 g Brom, so nimmt das Chinon die Bromdämpfe im Laufe einiger Stunden vollständig auf, indem es sich zu einer roten Flüssigkeit löst. An der Luft entwickelt dieselbe Ströme von Bromwasserstoff. Auf kochendem Wasserbade wird das Reaktionsprodukt so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat. Die

erkaltete kolophoniumartige Masse zerreibt man und übergiesst sie mit wenig Sprit. Der grössere Teil derselben geht in Lösung, während ca. 1,7 g als weisses krystallinisches Pulver zurückbleiben, das man absaugt und aus heissem Benzol in hübschen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 197 –198° erhält.

Der Körper ist in alkalischer Lösung gegen Permanganat beständig, beim Kochen mit Alkalien geht er unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung einer ungesättigten Säure langsam in Lösung.

I. 0,2167 g Substanz gaben 0,2265 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.

II. 0,1911 g Substanz gaben 0,2032 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.

I. 0,2691 g Substanz gaben 0,3636 g Ag Br = 0,1546 g Br.

II. 0,2225 g Substanz gaben 0,3001 g Ag Br = 0,1277 g Br.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{11}Br_3O_3$:
	I.	II.	
C	28,58 %	28,99 %	28,63 %
H	2,72 %	2,81 %	2,62 %
Br	57,41 %	57,39 %	57,30 %

Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_3$.

In einer Schale lässt man zu 3,2 g Campherchinon unter Umrühren und mässiger Kühlung allmählich 12 g Brom tropfen, bis keine Reaktion mehr erfolgt, und erwärmt dann zur Entfernung des Bromwasserstoffs auf kochendem Wasserbade. Die trockene, etwa 6 g betragende Masse hinterlässt beim Verreiben

mit wenig Sprit 2,2 g des Dibrom-Produktes, das aus Sprit umkrystallisiert glänzende Nadeln liefert, die bei 137—138° schmelzen.

Gegen Permanganat ist der Körper in alkoholischer Lösung ebenfalls beständig, in Alkali löst er sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff sehr leicht.

I. 0,1447 g Substanz gaben 0,1870 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

II. 0,2132 g Substanz gaben 0,2745 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

III. 0,2196 g Substanz gaben 0,2813 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.

I. 0,2809 g Substanz gaben 0,3112 g AgBr = 0,1324 g Br.

II. 0,2554 g Substanz gaben 0,2813 g AgBr = 0,1197 g Br.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2O_3$:
	I.	II.	III.	
C	35,24 %	35,11 %	34,93 %	35,29 %
H	3,70 %	3,67 %	3,61 %	3,60 %
Br	47,13 %	46,86 %		47,06 %